

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-302471

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl. C23C 16/18
C23C 16/44
H05K 3/26

(21)Application number : 08-119130

(71)Applicant : ANELVA CORP

(22)Date of filing : 14.05.1996

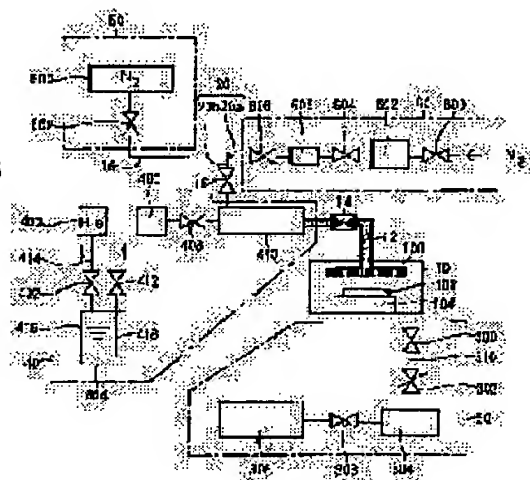
(72)Inventor : KUREYA TORU

(54) SURFACE TREATING DEVICE USING LIQUID RAW MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the generation of particles by introducing a purge gas in a reaction vessel in such a manner that it is diverged in the middle of a connecting tube connecting a carrier gas introducing mechanism part and a vaporizer.

SOLUTION: By providing a purge gas introducing mechanism part 60 in the middle of a connecting tube 16 between a carrier gas introducing mechanism part 50 and a vaporizer 410, a purge gas passes through the carburetor 410 and is introduced into a reaction vessel 10. Thus, the pressure on the side of the vaporizer 410 is made higher than that on the side of the reaction vessel 10, and the migration of particles remaining in the reaction vessel 10 to the side of the vaporizer 410 can be suppressed. Furthermore, the purge gas executes cleaning in the vaporizer 410 to remove impurities at the inside and the remaining particles. Thus, even in the case the liq. raw material is vaporized and is mixed with the carrier gas after the cleaning, there is no formation of particles caused by the reaction between the treating raw material gas and impurities in the vaporizer 410.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P) (12)公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平9-302471

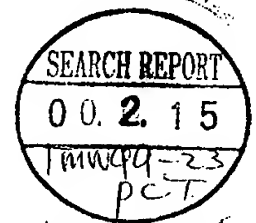
(43)公開日 平成9年 (1997) 11月25日

| (51)Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|---------------|--------|
| C 2 3 C 16/18 | | | C 2 3 C 16/18 | |
| 16/44 | | | 16/44 | D |
| H 0 5 K 3/26 | | 7511-4E | H 0 5 K 3/26 | A |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-119130
(22)出願日 平成8年 (1996) 5月14日

(71)出願人 000227294
アネルバ株式会社
東京都府中市四谷5丁目8番1号
(72)発明者 呉屋 融
東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ
株式会社内
(74)代理人 弁理士 大垣 孝



(54)【発明の名称】 液体原料を用いた表面処理装置

(57)【要約】

【課題】 基板表面処理の際にパーティクルの少ない液体原料を用いた表面処理装置を提供する。

【解決手段】 キャリアガス導入機構部50と気化器410とを接続している連結管16の途中に分岐させて、反応容器10内へパージガスを導入するためのパージガス導入機構部60を設けた。

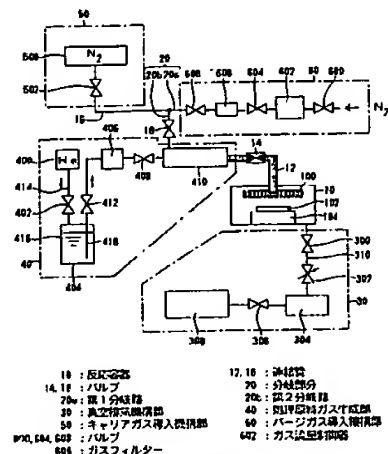


図1 表面処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器と、該反応容器内を真空排気する真空排気機構と、液体原料供給容器と該液体原料供給容器内の液体原料を気化する気化器とからなる処理原料ガス生成部と、前記気化器にキャリアガスを供給するキャリアガス導入機構部とを具え、前記気化器から気化された処理原料ガスと前記キャリアガスとを混合した混合ガスを前記反応容器に供給し基板表面を処理する表面処理装置において、

前記キャリアガス導入機構部と前記気化器とを接続している連結管の途中に分岐させて、前記反応容器内へパージガスを導入するためのパージガス導入機構部を設けたことを特徴とする液体原料を用いた表面処理装置。

【請求項2】 請求項1に記載の表面処理装置において、前記パージガス導入機構部にガスフィルターを具えていることを特徴とする液体原料を用いた表面処理装置。

【請求項3】 請求項1に記載の表面処理装置において、前記パージガス導入機構部にガス流量制御器を具えていることを特徴とする液体原料を用いた表面処理装置。

【請求項4】 請求項1に記載の表面処理装置において、前記液体原料として、銅の有機金属錯体を用いたことを特徴とする液体原料を用いた表面処理装置。

【請求項5】 請求項1に記載の表面処理装置において、前記液体原料として、チタンの有機金属化合物を用いたことを特徴とする液体原料を用いた表面処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、液体原料を用いて基板表面の成膜、表面改質又はクリーニング処理を行うための表面処理装置に関するものである。ここで、表面改質とは、被処理材料の表面に処理材料を浸透させたり若しくは拡散させたりする処理をいう。

【0002】

【従来の技術】 近年、微細加工技術の進展に伴い液体原料を用いて基板表面に銅薄膜を形成したり、或いは表面改質又は表面クリーニングを行ったりする技術が注目を集めている。このような装置として、従来はバブリング法を用いて基板表面に銅の薄膜を形成する装置がある。このバブリング法を用いた装置では、液体原料を常時加熱するため、液体原料が熱変性を起こして、劣化するという問題があった。この問題を改善したCVD装置としては、文献1（信学技報、TECHNICAL REPORT OF IEICE, SDM93-196（1994-01））に開示されているものがある。

【0003】 このCVD装置は、反応容器（反応室ともいう）、液体原料供給容器とこの容器内の液体原料を気

化する気化器（蒸発器と恒温槽とにより構成されている）を有する処理原料ガス生成部、及び気化器にキャリアガスを供給するキャリアガス導入機構部により構成されている。そして、気化器と反応容器とは連結管によって接続されている。基板表面に薄膜を生成するときは、液体原料供給容器を加圧して液体原料を気化器に供給し、液体原料を気化させる。一方、気化器にはキャリアガスが導入され、キャリアガスと気化された処理原料ガスを混合させた混合ガスを反応容器内へ供給する。反応容器内は予め真空排気して真空に保持されているので、反応容器内には処理原料ガスとキャリアガスとの混合ガスが供給され、処理原料ガスが熱分解されて銅が析出して基板表面に薄膜（銅薄膜）が形成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した文献1のCVD装置には、パージガス導入機構部についての記載はないが、パージガス導入機構部は一般には反応容器内の真空を破壊するために反応容器に直接接続して設けられている。

【0005】 この出願に係る発明者等も文献1とほぼ同じ構成の試験機を作製して基板表面に薄膜を形成してみた。このときの液体原料としてはトリメチルビニルシリルヘキサフルオロアセチルアセトン銅（略称：Cu(hfac)(tmvs)）を用いた。その後、反応容器内の真空を破壊して反応容器内の保全（例えば汚染の清掃）或いは基板の交換を行うため、反応容器内に直接パージガスを導入する。

【0006】 次に、表面処理されていない基板を支持台に再度搭載した後、基板表面に銅の薄膜を形成したところ、基板表面に多数のパーティクルが発生しているのが観測された。ここで、パーティクルとは、銅単体の球（直径1μm以下）や酸化銅（CuO）等の微粒子をいう。そこで、この出願に係る発明者等は、表面処理装置内を詳細に観測したところ、基板表面以外にも気化器、当該気化器と反応容器との連結管及び反応容器内にパーティクル（微粒子）が多数発生していることがわかった。

【0007】 このようなパーティクルが表面処理装置内に残留していると、基板表面に銅の薄膜（例えば配線）を形成させた場合、基板表面にも多数のパーティクルが生成されると予想される。このようなパーティクルが基板の表面に生成されると、半導体集積回路（IC）同士を接続するための配線（銅配線）を基板表面に形成した場合、これらのパーティクルは、配線間の断線、短絡或いは配線間の絶縁不良を引き起こす原因となり、その結果、IC基板の歩留を低下させることになるため、好ましくない。

【0008】 このため、この出願に係る発明者等はパーティクルの発生原因につき究明したところ、以下のような原因によってパーティクルが発生していることがわか

った。

【0009】①反応容器内の真空を破壊するため、パー
ジガスを直接反応容器に導入した際に、気化器側にもパー
ジガスが導入されることになり、このとき、気化器内
で、パージガス中の不純物（例えば水等）と処理液体原
料ガスとが反応してパーティクルを生成して気化器内に
残留する。

【0010】②また、反応容器内にパージガスを導入し
たとき、気化器側と反応容器側との間に圧力差が生じる
ため（すなわち、反応容器の圧力は正圧となり、気化器
の圧力は負圧になる）、反応容器内に付着しているパー
ティクルが反応容器側から気化器側へ移行する。その結
果、気化器内のパーティクルが増加する。

【0011】そこで、この発明の目的は、上述したパー
ティクルの発生原因を抑制して基板表面の薄膜を形成す
る際に、優れた成膜が可能な表面処理装置を提供するこ
とにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】このため、この発明の液
体原料を用いた表面処理装置によれば、反応容器と、該
反応容器内を真空排気する真空排気機構と、液体原料供
給容器とこの液体原料供給容器内の液体原料を気化する
気化器とからなる処理原料ガス生成部と、気化器にキャ
リアガスを供給するキャリアガス導入機構部とを具え、
気化器から気化された処理原料ガスとキャリアガスとを
混合した混合ガスを反応容器に供給し基板表面を処理す
る表面処理装置において、キャリアガス導入機構部と気
化器とを接続している連結管の途中に分岐させて、反応
容器内へパージガスを導入するためのパージガス導入機
構部を設けたことを特徴とする。

【0013】尚、ここで表面処理装置とは、従来のCV
D装置のように基板表面に成膜処理をしたり、或いは表
面改質或いは表面クリーニング処理をしたりする装置を
いう。

【0014】このように、パージガス導入機構部を、キャ
リアガス導入機構部と処理原料ガス生成部の気化器と
の間の連結管の途中に設けることにより、パージガス
は、気化器を経由して反応容器内へ導入される。このた
め、気化器側の圧力は、反応容器側の圧力に比べて大き
くなり、すなわち反応容器側の圧力は正圧となり、ま
た、反応容器内の圧力は気化器側の圧力よりも小さくな
る、すなわち負圧になるので、反応容器内に残留するパー
ティクルが気化器側へ移行するのを抑えることができる。

【0015】また、気化器にパージガスを導入すること
により、パージガスは、反応容器の真空を破壊すると共
に、気化器内のクリーニングも同時に行うため、気化器
内の不純物や残留しているパーティクルを除去すること
が可能となる。したがって、パージガスによるクリーニ
ング後、気化器内に、再度液体原料を供給して液体原料

を気化させ、この気化させた処理原料ガスとキャリアガ
スとを混合させた場合でも、気化器内での処理原料ガス
と不純物とが化学反応を起こしてパーティクルを生成す
ることはなくなる。このため、パージガス導入後に、処
理されていない基板を反応容器内に配置して、基板表面
の成膜を行っても、基板表面に発生するパーティクル数
が従来の場合に比べて大幅に減少する。

【0016】また、この発明では、好ましくは、パージ
ガス導入機構部にガスフィルターを具えるのが良い。こ
のように、パージガス導入機構部にガスフィルターを具
えることにより、パージガス中の不純物を除去すること
ができるので、パージガスの純度を高めることができ
る。このため、気化器内のクリーニング効果が更に向上
するため、基板表面に生成されるパーティクルも一層減
少する。

【0017】また、この発明では、好ましくは、パージ
ガス導入機構部にガス流量制御器を具えるのが良い。こ
のように、ガス流量制御器を具えることにより、反応容
器内に導入するパージガスのガス流量を制御できるの
で、反応容器内に残留するパーティクルを飛散させない
（かき乱さない）流量でパージガスを反応容器内へ導入
することができる。このため、基板表面の薄膜形成に際
し、パーティクルを飛散させるような流量でパージガス
を流した場合に比べて、基板表面に付着するパーティク
ル数も減少する。

【0018】また、この発明では、液体原料として、銅
の有機金属錯体を用いるのが好適である。また、液体原
料として、チタンの有機金属化合物を用いるのが好適で
ある。これらの原料を用いることにより、基板表面にパー
ティクルの少ない銅の薄膜或いはチタン窒化物の薄膜
を形成することが可能となる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、図を参照して、この発明の
液体原料を用いた表面処理装置の実施の形態につき説明
する。尚、図1は、この発明が理解できる程度に各構成
成分の配置関係を概略的に示してあるにすぎない。

【0020】図1を参照して、この発明の表面処理装置
の主要構成につき説明する。尚、この発明の構成でパー
ジガス導入機構部以外は従来装置の構成と同様なので
従来構成については簡単に説明する。

【0021】図1は、液体原料を用いた表面処理装置の
概略構成を説明するための図である。

【0022】この表面処理装置は、大別すると反応容器
10、真空排気機構部30、処理原料ガス生成部40、
キャリアガス導入機構部50、及びパージガス導入機構
部60により構成されている。

【0023】反応容器10には、容器10の内部にガス
拡散板100と、このガス拡散板100と対向して配設
されていて基板を搭載するための支持台104が設けて
あり、この支持台104に基板102を加熱するための

加熱機構（ヒータ）（図示せず）が設けてある。反応容器10と処理原料ガス生成部40とは、連結管12により接続されており、この連結管12の途中にはバルブ14が取り付けられている。

【0024】また、反応容器10には、反応容器10の内部を真空排気するための真空排気機構部30が接続されている。

【0025】真空排気機構部30には、ターボ分子ポンプ304、ロータリーポンプ308、及びバルブ300、302及び306が設けられている。そして、ターボ分子ポンプ304と反応容器10とは、バルブ300及び302を介して連結管310により接続されており、ターボ分子ポンプ304とロータリーポンプ308とは、バルブ306を介して連結管310により接続されている。

【0026】処理原料ガス生成部40には、加圧機構部400、液体原料供給容器404、液体流量制御機構部406及び気化器410及びバルブ402、412及び408が設けられている。加圧機構部400に取り付けられた連結管414は、バルブ402を介して液体原料供給容器404に接続されている。液体原料供給容器404の液体原料416中には、連結管418が挿入されており、この連結管418は、バルブ412を介して液体流量制御器406と接続され、更に、バルブ408を介して気化器410と接続されている。

【0027】キャリアガス導入機構部50には、キャリアガス（例えば窒素（N₂）ガス）供給部500及びバルブ502を設けてある。上述した構成部分は、従来の装置構成とほぼ同様な構成である。

【0028】ところで、この発明の構成では、キャリアガス導入機構部50と処理原料ガス生成部40とが連結管16により接続されている。具体的には、キャリア供給部500は、バルブ502及びバルブ18を介して、連結管16によって気化器410に接続されている。そして、この発明では、この連結管16の途中に分岐を設けて、一方の分岐部20aにパージガス導入機構部60を接続し、他方の分岐部20bとバルブ18に接続している。尚、ここでは一方の分岐部20aを第1分岐路、他方の分岐部20bを第2分岐路とも称する。

【0029】そこで、同じ図1を参照して、この発明のパージガス導入機構部の構成及びその取り付け方法につき説明する。

【0030】パージガス導入機構部60は、ガス流量制御器602、ガスフィルター606、及びバルブ600、604及び608により構成されていて、パージガス原料供給源（図示せず）からバルブ600、ガス流量制御器602、バルブ604、ガスフィルター606、バルブ608を介して第1分岐路20aに接続されている。

【0031】ここで、ガス流量制御器602は、反応容

器10内に導入するパージガスの流量を制御するための装置である。

【0032】また、ガスフィルター606は、パージガス中に含まれている不純物（例えば水（H₂O）等）を除去して純度の高いパージガスにするための装置である。

【0033】次に、同じ図1を参照して、この発明の表面処理装置を用いて基板表面に銅の薄膜を成膜した例につき説明する。

【0034】この実施の形態では、まず、液体原料として、銅の有機金属錯体（例えばトリメチルビニルシリルヘキサフルオロアセチルアセトン銅（略称：Cu(hfac)(tmvs)））を用いる。このCu(hfac)(tmvs)を液体原料供給容器404に供給する。

【0035】次に、ガス拡散板100と対向させている支持台104上に基板（ウエハ）102を搭載する。その後、反応容器10内を真空排気機構部30を用いて真空排気した後、支持台104を所定の温度に加熱する。この実施の形態では、反応容器10内に処理原料ガスを供給する前に反応容器内を真空状態にしておく。

【0036】次に、任意好適な加圧機構部400を用意して、バルブ402を開にした後、加圧機構部400で加圧調整されたガス（例えばヘリウム（He）ガス）を液体原料供給容器404に導入し、液体原料供給容器404内の液体原料416を加圧する。加圧された液体原料416は、液体原料供給容器404からバルブ412を介して液体流量制御器406に供給される。

【0037】次に、この液体流量制御器406に供給された液体原料は、流量制御され、バルブ408を経由して気化器410内へ供給される。気化器410は加熱されているので、供給された液体原料は気化して処理原料ガスになる。

【0038】一方、気化器410内には、キャリアガス導入機構部50から、開状態にあるバルブ502及び18を介してキャリアガス（例えば窒素（N₂）ガス）が導入される。このため、気化器410内において、キャリアガスと処理原料ガスとが混合され、この混合ガスがバルブ14を経由して反応容器10内に導入される。反応容器10内は真空になっているので、混合ガス中のCu(hfac)(tmvs)が熱分解され、単体で銅（Cu）を析出する。

【0039】次に、表面処理された基板を反応容器10から搬出して、処理されていない基板を支持台104上に搭載するとき、反応容器10内の真空を一旦破壊する必要がある。

【0040】反応容器10内を真空破壊するには、処理原料ガス生成部40のバルブ408とキャリアガス導入機構部50のバルブ502と、真空排気機構部30のバルブ300とをそれぞれ閉じ、連結管16に設けてある

バルブ18及びバルブ600、604及び608を開にしてパージガス導入機構部60から気化器410を経由して反応容器10内にパージガスを導入する。

【0041】この実施の形態では、パージガスとして窒素(N₂)ガスを用いる。パージガスは、キャリアガス導入機構部50と気化器410とを接続する連結管16の途中に設けられた分岐部分20から導入する。ここでは、パージガス導入機構部60から第1分岐路20aから第2分岐路20bを経て、気化器410にパージガスを導入する。このように分岐部分20からパージガスを導入することにより、気化器410側の気圧が正圧となり、反応容器10側の気圧は負圧となるので、従来(反応容器の気圧が正圧となり、気化器の気圧が負圧となる)のように圧力差により反応容器内に付着しているパーティクルが気化器410側へ移行することはなくなる。

【0042】また、パージガスを気化器410に導入す

| | 従来の装置 | 本発明の装置 |
|-----------|-------|--------|
| ガスフィルター有り | --- | 30個 |
| ガスフィルター無し | 3000個 | 50個 |

【0047】表1は、従来の装置とこの発明の装置とを用いて、基板表面に生成されるパーティクルを観測した結果を表す。尚、パーティクルの観測にはレーザ反射型パーティクル測定器(TENCOR製サーフスキャン5500)を用いてパーティクルの数を測定した。この測定器では、0.35 μ m以上で1 μ m以下のパーティクル測定が可能である。

【0048】表1より理解できるように、従来の装置のようにパージガス導入機構部を直接反応容器10に取りつけてウエハ上に銅薄膜を形成した場合、1枚のウエハには約3000個のパーティクルが観測された。

【0049】これに対し、この発明の表面処理装置、すなわちパージガス導入機構部60をキャリア導入機構部50と気化器410とを接続する連結管16の途中の分岐部分20に設けた場合、ウエハ1枚当たりのパーティクル数は、約30個であった。この試験結果からも理解できるように、この発明の表面処理装置を用いることにより、パーティクル数を従来の装置に比べて約百分の1に減少する。

【0050】また、本願に係る発明者等は、パージガス導入機構部60を構成しているガスフィルター606を設けない場合のパーティクルの発生状況も合わせて試験した。その結果、ガスフィルター606が設置されていない場合は、1枚当たりのウエハ上に約50個のパーテ

ることにより、パージガスは気化器410内の不純物をクリーニングする働きをするため、気化器410中のパーティクルが減少する。

【0043】次に、表1を参照して、この発明の表面処理装置と従来の装置を用いて基板表面に銅の薄膜を成膜したときのパーティクル数を測定した結果につき説明する。尚、試験に用いた基板(ここではウエハ)の大きさを直径6インチとする。

【0044】また、成膜処理条件を以下の通りとする。

【0045】

Cu(hfac)(tmvs)の流量:0.4g/分

ウエハ温度:約170℃

成膜時間:40分/ウエハ

キャリアガス及び流量:窒素ガス、200sccm

【0046】

【表1】

ィクルが観測された。この試験結果からも理解できるように、ガスフィルター606を配置することにより、パーティクル数は減少することがわかった。パーティクルが減少する理由としては、ガスフィルター606を設けることにより、パージガスの純度が高くなるので、パージガス中の水分等が減少し、パージガス中に含まれる不純物と気化器410内に残留している処理原料ガスとの化学反応により生成されるパーティクルが抑制されるものと考えられる。

【0051】この種の表面処理装置においては、歩留の関係からパーティクル数を実質的にウエハ1枚当たり50個以下に低減する必要がある。この実施の形態の装置を用いれば、実用上その要求を十分満たしていることが判明した。

【0052】また、従来は、バッチ式の表面処理装置の反応容器側にパージガス導入部を設けた場合、反応容器内にパージガスを直接導入すると、反応容器内に付着しているパーティクルが攪拌されて(かき乱されて)飛散したパーティクルが基板表面に付着するという問題があった。しかし、この実施の形態では、パージガス導入機構部60にガス流量制御器602を具備しているため、パージガスの流量を制御して、反応容器10内に付着しているパーティクルをかき乱さない程度の任意の流量に調整することができる。このように、パージガス流量を制

御することにより、基板表面に付着するパーティクルを減少させることができる。

【0053】 上述した実施の形態では、液体原料として、 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ を用いたが、 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ の代わりにチタンの有機金属化合物（例えばテトラキスジエチルアミノチタン、略称：TDEATという。）を用いてもよい。このTDEATを用いた場合、パーティクルの組成は酸化チタン（ TiO_2 ）となる。このTDEAT液体原料を用いた場合も上述した $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ と同じ程度

【0054】 上述した実施の形態では、表面処理装置を用いて基板表面に銅又はチタンの薄膜を形成する例につき説明したが、この発明の装置を用いて表面改質処理や任意好適なガスを選択して基板表面のクリーニングを行う場合にも適用できる。

【0055】

【発明の効果】 上述した説明から明らかなように、この発明の液体原料を用いた表面処理装置によれば、キャリアガス導入機構部と気化器とを接続している連結管の途中に分岐させて反応容器内にバージガスを導入することにより、反応容器内をバージしたとき、気化器、反応容

器及び気化器と反応容器とを連結する連結管に生成されるパーティクルの量を減少させることができるので、表面処理される基板表面のパーティクル数も減少し製品歩留が従来に比べ大幅に向上する。

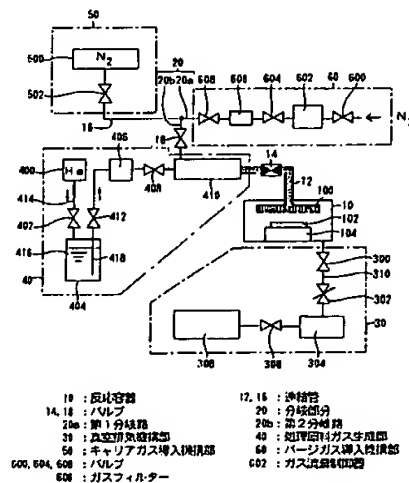
【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の表面処理装置の構成を説明するための説明図である。

【符号の説明】

- 10：反応容器
- 12、16：連結管
- 14、18：バルブ
- 20：分岐部分
- 20a：第1分岐路
- 20b：第2分岐路
- 40：処理原料ガス生成部
- 50：キャリアガス導入機構部
- 60：バージガス導入機構部
- 410：気化器
- 600、604、608：バルブ
- 602：ガス流量制御器
- 606：ガスフィルター

【図1】



表面処理装置

【手続補正書】

【提出日】平成8年5月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】表1は、従来の装置とこの発明の装置とを

用いて、基板表面に生成されるパーティクルを観測した結果を表す。尚、パーティクルの観測にはレーザ反射型パーティクル測定器（TENCOR製サーフスキャン5500）を用いてパーティクルの数を測定した。この測定器では、0.35 μ m以上のパーティクル測定が可能である。